



TITLE:

抄録

AUTHOR(S):

CITATION:

抄録. 物理化學の進歩 1935, 9(6): 121-128

ISSUE DATE:

1935

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/46011>

RIGHT:

抄 録

1. 量子力学による化学力の解釋 [I]
2. 電離せるハロゲン化水素の帯スペクトル [I] 臭化水素帯
3. 光分解に依り生成されたる遊離基の検出に對するパラ-オルト水素轉移の應用
4. ニツケル觸媒の パラ-オルト 水素轉移能の加熱による影響並びにニツケルの自燃性に及ぼす加熱温度の影響
5. $2\text{CO}=\text{CO}_2+\text{C}$ なる反應に對する Ni の觸媒能に及ぼす強磁性遷移の影響
6. アムモニア合成用鐵觸媒に依る水素の吸着
7. 氣體の金屬を通しての擴散
8. 多孔質吸着劑に對する氣體の吸着速度に就て
9. 硝酸銀水溶液に對する木炭の作用
10. 固體表面上に單分子層を逐次に沈着せしめて得らるゝ薄膜
11. 浮游選濃の理論に就て
12. 鐵合金上の保護膜 「電管」
13. 強き連續紫外スペクトル光源としての瓦斯放

1. 量子力学による化学力の解釋 [II]

W. Jost, Z. Elektrochem., 41, 667~74(1935).

本報の目的は前報に次いで波動力学の助けを藉らすに、唯統計力学のみの知識によつて化学力及び其れに關聯せる現象を化學者に容易に理解せしめやうとするにある。前報(本誌, 9, (抄)10)に於て凡ての化学力は Pauli 原理とそれによつて生ずる所の零度エネルギーの電子密度による變化によつてよく説明される事を示した。此の二つの原理に依つて考へたものが、Thomas-Fermi の原子模型であつて、之は定性的によく凡ての現象を説明するのである。著者は遂に此の原子模型によつて原子價の飽和現象、 $\text{XY}+\text{Z}\rightarrow\text{X}+\text{YZ}$ (例へば $\text{H}_{20270}+\text{H}\rightarrow\text{H}_{20270}+\text{H}$) なる反應の反應經過及活性化エネルギーの本性等を平易に説明してゐる。次に著者は此の模型のみにては説明されないものでも、波動力學的に期待すべき規則を假定する事によつて、よく説明される事を示してゐる。即ち非常に簡明に多價原子の模型、有機化學に於ける結合エネルギーの加成性及其の違背、遊離基の存在、無極結合とイオン結合の中間狀態等の説明がなされてゐる。それは主に Pauling の方法によつてゐるのであるが、遊離基の

問題は可なり詳しく且つ非常に平易に説明されてゐる。然し是等の凡ては綜說的のものなるが故に詳細は原文に譲る。尙ほ原文の第2圖に於て Fig 2a と Fig 2b とは入れ替へらるべきを注意して置く。即ち原文の Fig 2a は無極結合を生ずる場合に於ける電子密度曲線であつて、Fig 2b は之を生じない時の電子密度曲線である。(李)

2. 電離せるハロゲン化水素の帯スペクトル

[I] 臭化水素帯

F. Norling, Z. Physik, 95, 179~88(1935).

ハロゲン化水素の赤外に於ける迴轉帶及び迴轉振動帶は古くから研究せられて居るに反し、未だ可視及紫外領域に於ける帯スペクトルの研究は甚だ少數で、只紫外領域に於ける連續的吸収スペクトルが知られて居るのみである。Brice 及 Jenkins [Nature, 123, 944 (1929)] は HCl 瓦斯中の放電管に於て紫外領域に於ける發光帯を認めたが、Kulp [Z. Physik, 67, 7 (1931)] は是を分析して、電離せる鹽化水素即ち HCl^+ の $^2\Sigma\rightarrow^2\Pi$ 系に屬する帶系である事を明かにした。

臭化水素の發光スペクトルに就ては Weizel, Wolt 及 Binkle [Z. phys. Chem. B, 10, 459 (1930)] は放電管中に於て波形的連續スペクトルを得たが、著者は同じ放電管の陰極發光に於て著しい發光帯を見出した。而して其の中 $\lambda 3272$, ($^2\Sigma\rightarrow^2\Pi^{3/2}$, $v'=1$), $\lambda 3582$ ($^2\Sigma\rightarrow^2\Pi^{1/2}$, $v'=1$), $\lambda 3421$ ($^2\Sigma\rightarrow^2\Pi^{3/2}$, $v'=0$) 及 $\lambda 3762$ ($^2\Sigma\rightarrow^2\Pi^{1/2}$, $v'=0$) の四個の帶に就て微細構造分析を施し、その結果を鹽化水素の發光帯と比較した。是等の發光帯も亦鹽化水素の場合と同じく、電離せる臭化水素即ち HBr^+ の $^2\Sigma\rightarrow^2\Pi$ 系に屬する帶系であつて、二重項間の間隔は HCl^+ の 044cm^{-1} に對し、 HBr^+ は 2653cm^{-1} である。次に求められた HBr^+ の慣性能率 I 及原子核間の距離 r を表示すれば次表の如し。(但し振動量子數 v' の値は便宜上のものにて、正しい値は次に研究せんとする DBr^+ の帶分析によりて與へられる。)

 HBr^+ の分子恒數

	$\Sigma (v'=0)$	$\Sigma (v'=1)$	$\Pi^{1/2}$	$\Pi^{3/2}$
B (cm^{-1})	5.85	5.60	7.98	7.93
I (gr cm^2)	$4.72\cdot 10^{-40}$	$4.94\cdot 10^{-40}$	$3.47\cdot 10^{-40}$	$3.49\cdot 10^{-40}$
r (cm)	$1.70\cdot 10^{-8}$	$1.74\cdot 10^{-8}$	$1.45\cdot 10^{-8}$	$1.46\cdot 10^{-8}$

(北川)

3. 光分解に依り生成されたる遊離基の検出に 對するバラ-オルト水素轉移の應用

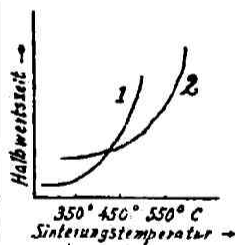
W. West, J. Am. Chem. Soc., 57, 1931~34(1935).

バラ-オルト水素轉移に對し常磁性體が觸媒的に働く事はよく知られてゐる事實であつて A. Farkas は彼の著書の中に之を利用して遊離基の検出が出来る事を述べてゐる。本論文の著者は CH_3I , CH_3COCH_3 , $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ 及び C_6H_6 に光を當てた場合に遊離基が出来るかどうか調べるのにこの方法を用ひた。即ちバラ-オルトの比が 1:1 の水素に被檢瓦斯を混じ室溫に於て之に數時間光 (2537Å) を當てた後熱傳導法によつて水素のバラ-オルト轉換の程度を測定した。光分解の結果生じた CO や C_2H_4 等は熱傳導度の測定を不正確にするから之等は豫め出来るだけ除くように工夫し又適當なる補正を加へた。さて實驗の結果 CH_3I 及び Acetone の場合はバラ-オルト轉換が確に認められるが, propionyl aldehyde 及び C_6H_6 に於ては轉移が殆ど全く認められなかつたのである。即ち前二者の場合は光によつて常磁性體を生じたのである。そしてこの常磁性體が遊離基(又は沃素原子)である事は疑ふ餘地がない。光を當てた場合の acetone と propionyl aldehyde のバラ-オルト轉換に對する舉動の違は Norrish や Pearson が他の研究方法によつて得た結論とよく一致してゐる。即ち Norrish に依れば aliphatic ketone の光分解は遊離基を生じ ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O} + h\nu \rightarrow \text{R}_1\cdot + \text{R}_2\cdot\text{CO} \rightarrow \text{R}_1\cdot + \text{R}_2\cdot + \text{CO}$) aldehyde の光分解は事實上遊離基を生ぜず一時に CO と飽和の炭化水素に分解する ($\text{R}_1\text{R}_2\text{C}=\text{O} + h\nu \rightarrow \text{RH} + \text{CO}$)。著者の實驗結果よりすれば propionyl aldehyde の光分解に於て假令遊離基が出来てもそれは acetone の光分解に於て生じた遊離基に比して遙に小量であるか又は非常に平均生命の短いものである。又 Paneth の鏡による遊離基檢出の方法を用ひた Pearson の實驗によれば acetone に光を當てたものによつては鏡面は除かれる(即ち遊離基が存在する)が propionyl aldehyde に光を當てたものによつては鏡面の除去はその程度が甚だ弱い。之は著者の實驗結果と全く一致するものである。(田村)

4. ニッケル觸媒のバラ-オルト水素轉移能 の加熱による影響並びにニッケルの 自燃性に及ぼす加熱温度の影響

G. Tammann, Z. anorg. Chem., 224, 25~6(1935).

自燃性を有する金屬粉末は之を熱して、或一定温度に達するとその自燃性を失ふ。著者はニッケル粉末をニッケル箔の上で熱するとバラ-オルト水素轉移速度を減少するが、その温度は丁度自燃性が減少するときの温度と同一なる事を見た。此の場合觸媒は次の如く製した。ニッケル管表面を空氣中で熱して酸化せしめ、次に水素氣流中で再び熱すると、ニッケル管表面が細粉狀となつて還元される。この方法によつて作られたニッケルを觸媒として使用するのであるが、其の粒子の大きさは始めに作られた酸化ニッケル層の厚さ、及び(特に)還元温度に關係するものである。還元温度は 340° 以上にした。それは [F. Glaser, Z. anorg. Chem. 36, 18 (1903)] それ以下の温度では還元速度が非常に緩慢なるが爲である。斯様にして得られたる個々の觸媒を種々の温度にて連續的に加熱し、バラ-オルト水素轉移の能力をその變化の Halbwertszeit を以つて確定する様にした。その結果の大略は圖に示されて居る。



曲線 1 は曲線 2 よりも活性なるもので、より活性なるものはより小さい Halbwertszeit を有して居る。而して斯るものは 350°C で活性は減少し始めるが活性度の弱いものでは 450° で減少し始め、 500° 以上では活性は共に非常に減退する。次に修酸ニッケルを水素氣流中で熱するとき 350° 以下ならば自燃性の、 390° 以上ならば非自燃性のニッケルを得ることが出来る。[G. Tammann u. N. Nikitin, Z. anorg. Chem., 135, 201 (1924)]。即ち自燃性の喪失は $370\sim 390^\circ$ の間に於て惹起されるが、賦活せる觸媒の接觸作用も 350° から減少し始める。斯くの如く自燃性喪失の温度と活性觸媒の活性度の減少の温度とが一致することは、觸媒のこの二つの變化の道程が同一なることを暗示して居る。即ち自燃性の喪失は觸媒粉末の表面の減少によるものであるから活性度の減少も之に依るものとしてゐる。表面減少の起る温度は加熱の際に攪拌

すれば降下し、又非反応物質を加へることに由つて上昇するが、これはニッケル粒の接觸を妨害するが故である。後者は粉末状觸媒に於て觀察される。(平林)

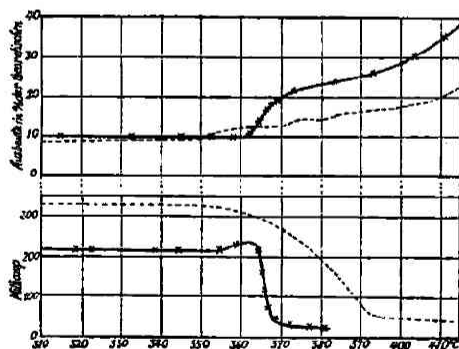
5. $2CO=CO_2+C$ なる反應に對する Ni の觸媒能に及ぼす強磁性遷移の影響

J. A. Hedvall u. F. Sandford, Z. physik.

Chem. [E], 23, 455~63 (1935).

著者の一人 H 氏は觸媒の磁性状態と其の觸媒能との關係を研究して來てゐるが、本論文は其の第 3 報をなすものである。

觸媒の Ni は塊粒状の金屬 Ni であつて、本實驗には不純物の種類及其の含有量既知の四種類の試料を使用した。觸媒能は流動法によつて $1.0\text{cm}^3/\text{min}$ なる流速で CO を觸媒に通ずる時に、理論分解量に對する實際の分解量の % を以てした。磁性の變化は前報 (Z. physik. Chem. [B], 27, 196 (1934)) と同様な方法で表した。即ち電磁天秤に使用する償却ソレノイドに流れる所の電流を以てした。實驗方法は觸媒に CO を通じながら系の温度を $1^\circ/\text{min}$ の割合に上昇せしむる際に現はれる磁性變化と觸媒能の變化を測定するのである。實驗結果の一例を挙げば圖の様である。上圖は觸媒能の變化を表し下圖は



磁性の變化を示す。即ち 360° 附近に於て強磁性より常磁性への遷移(キュリー點)があるが、其れに相應する觸媒能の變化が現れてゐる。圖に於て點線は市販の Ni 粉末 (Fe 及 S を割合多量に含む) による結果であつて此の場合には純粋品に於けるが如き急激なる變化は現れてゐない。即ち不純物はキュリー範圍を廣くすることが解つた。

次に此の場合生成せられると考へられる Ni_3C が如何なる影響を及ぼすかを見ようとしたが此の場合には此の生成は非常に少であつて其の影響は現れなかつた。著者等は Bahr 等の Ni_3C 生成に關する文献に徴し、其の生成條件を考察してゐる。

尚ほ Fischbeck 及 Salzer (本誌 9, (抄) 48 昭 10) は磁性遷移は觸媒能に無關係であると云ふ結果に達してゐるが、之は實驗に對する注意と精確度要求條件等を無視したる爲に起りたる誤差であると云つてゐる。(李)

6. アムモニア合成用鐵觸媒に依る水素の吸着

P. H. Emmett & R. W. Harkness, J. Am.

Chem. Soc., 57, 1631~4 (1935).

高温度に於ける瓦斯の異常吸着に關して Taylor は所謂活性化吸着なる概念を導き、之に動力學的の説明を與へた。Ward 及び Seacie は高温度に於ける緩慢な吸着過程を粒子の境界面に沿ふ擴散、及び格子への溶解による平面に沿ふての擴散の方から論じて居る。一般にこの緩慢なる吸着過程が溶解に依るものであるか、又は動力學的方程式にて表はされる様は表面現象に依るものであるかを見出すことは難しい。

著者等はアムモニア合成用鐵觸媒の水素吸着に於ける實驗からこの點を論じた。酸化加里と酸化アルミニウムを促進劑として添加したる鐵觸媒の場合に於いても純鐵と同じ様な吸着量と温度との恒壓曲線が得られた。即ち -190°C から -80° までの van der Waal の吸着、 -78° から 0° までの活性化吸着 (A 型)、 100° から 450° までの活性化吸着 (B 型) なる三部分の曲線が得られた。

著者等はこの A 型及び B 型の活性化吸着が前述の擴散とか溶液ではなくて大部分表面吸着に依ると云つて居る。

その理由として A 型の活性化吸着に依つて水素のオルト—パラ遷移が -190°C に於いて 20% 減少すること、B 型のは更に A 型の約 8 倍の毒作用を呈すること、及び A 型の吸着速度の實驗値と其の理論的計算値 (實測されたる活性化エネルギーを有する氣體分子が表面 (面積既知) に衝突する時には何の分子も吸着せられると假定して計算した) とが大體一致すること、又 B 型にてはその吸着後 -183°C で

van der Waals の吸着を行はしめたところ著しく吸着量が減少したこと等の事實を指摘して居る。(遠藤)

7. 氣體の金屬を通しての擴散

C. J. Smithells & C. E. Ransley, Proc. Roy. Soc. [A], 150, 172~97 (1935).

著者等は種々の壓及温度に於ける水素の Cu, Ni, Fe 及 Mo 等への擴散並に窒素の Mo への擴散の速度を研究した。測定に用いた金屬は何れも外徑 1~2mm., 厚さ約 0.1mm. 内外の中空パイプを使用し、一定温度に於てパイプの外部から内部へ擴散する氣體を時間と共に定量して擴散の速度を決定した。

氣體の金屬内擴散に關しては Richardson (1904) が水素と白金の場合に對して次の理論式が當嵌る事を認めた。

$$D = k/d \cdot P^{\frac{1}{2}} \cdot T^{\frac{1}{2}} \cdot e^{-b/T} \quad (1)$$

此處に D は單位表面に就ての擴散速度、P は氣體壓、T は絶対温度、d は金屬の厚さ、b は氣體及金屬の兩者に待有の恒數である。(1) 式は其の後種々の氣體及金屬に就て近似的に成立する事が確められたが、嚴密に言ふと壓の變化に對しては稍々實驗と一致しない。

著者等の得た實驗結果に於ても温度の影響はよく(1) 式にて表されるが壓の變化に對しては圖の如く $D \sim \sqrt{P}$ 曲線が低壓の部分に於ては直線關係を満足しない。斯かる \sqrt{P} 關係からの違背に就ては從來 empirical な種々の補正がなされてゐたが、著者等は氣相と金屬表面との間に Langmuir 式に従ふ吸着平衡が成立する事及金屬内部への擴散は吸着表面に限られてゐるものと假定する事により

$$D = k' \sqrt{P} \left(\frac{aP}{1+aP} \right) \quad (\text{但し温度は一定})$$

を導き、此の式によれば低壓の部分も完全に説明し得る事を示した。

著者は尙鐵の單結晶につき擴散速度を測定し、通常の鐵と殆ど同一の値を得た。従つて一般に壓々問題とされる擴散の性質は此の場合 grain boundary diffusion では無く Lattice diffusion であると考へられる。(外山)

8. 多孔質吸着劑に對する氣體の吸着速度に就て

G. Damköhler, Z. physik. Chem. [A],

174, 222~38 (1935).

平滑なる吸着劑表面に對する Langmuir の吸着理論より吸着速度を求むれば

$$\frac{N_0}{N} \frac{\partial \theta'}{\partial t} = \alpha \nu (1 - \theta') - \nu \theta' \quad (1)$$

茲に N_0 は單位表面にある吸着中心の數、 N はアゲオガドロ數、 θ' は時間 t に於て吸着された表面部分、 α は收容係數、 ν は單位時間に單位表面に衝突する分子數、 ν は同じく吸着分子の蒸發數である。(1) を積分すれば次の如くなる。

$$\theta' = \theta(1 - e^{-\alpha t}) \quad (2)$$

著者は(2) 式に數値を代入し、 $\frac{\alpha N_0}{N \nu}$ 即ち吸着平衡に到達する時間を計算せる處 $10^{-5} \sim 10^{-10}$ 秒と云ふ極めて僅かな時間でよいと云ふ結果になつた。

然るに木炭、シリカゲルの如き多孔質吸着劑に對して種々の氣體を吸着せしむる場合、決して上の如き短時間で平衡に達しない事は周知の如くである。夫故斯くの如き多孔質吸着劑の構造を細い内徑の毛細管の集合であると見做し、此穴に入り込む氣體の擴散速度が測定せられる爲却々平衡に達しないと考へる事が出来る。

著者は此擴散に二種あり、即ち第一は氣相から毛管中への擴散でその速度は Knudsen の理論で導かれるものと考へた。第二は吸着分子が毛細管の壁を傳つて内部に入り込む二元擴散で其速度は Volmer に従つて取扱ふ事が出来ると考へた。

今毛管の方向を x (その長さ L)、 N_g を毛管 1cm 中に入つてゐる氣相分子の數、 N_a を同様壁に吸着してゐる分子の數とし、 n_g を氣相單位體積中の分子數、 n_a を單位表面に吸着せる分子數とすれば吸着速度(實は擴散速度)は次の如く表はされる。

$$\frac{\partial}{\partial t} (N_g + N_a) = D_g \frac{\partial^2 N_g}{\partial x^2} + D \frac{\partial^2 N_a}{\partial x^2} \quad (3)$$

D_g , D_a は夫々氣相並に表面に於ける擴散係數である。 N_g , N_a の時間的相互關係が不明なる限り上式の積分は出来ない。そこで著者は此兩者が比例的關係にあり、且つ恒壓に於て擴散せしむるものとして積分し、次式を得た。

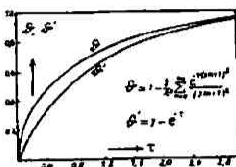
$$D_{ads} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{m=0}^{\infty} \frac{e^{-\pi^2(2m+1)^2}}{(2m+1)^2} \quad (4)$$

上式に於て τ は時間に比例するもの ($\tau = \left(\frac{\pi}{2L}\right)^2 Dt$), Dada は吸着量(分数で示す)である。

之を平滑表面に対する式(2)と比較すれば圖の如くである。

(4) 式の各量に對して適常なる數値を代入し、木炭に對する E. Berl u. E. Weingaertner【本誌, 9, 216 (昭和10年) 抄録参照】の實驗値を代入せる處、例へば木炭に對して毛管の長さ平均0.3cm の如き値を得た。又木炭に對する CO_2 及び NH_3 の吸着速度の測定値(J. Giesen)と著者の理論値とを比較して略々一致を示した。

(窪川)



9. 硝酸銀水溶液に對する木炭の作用

T. R. Bolam & W. A. Phillips, Trans. Farad. Soc., 31, 1443~52 (1935).

金屬鹽類水溶液が木炭の接觸により還元せらるゝことは古くより知られた事實である(H. Freundlich, Kapillarchemie, 1, 324 (1930)). 木炭の還元性の現れる原因として炭化水素或は水素の存在によるものであると考へられて來たが、最近 Heymann, Salomon 及 Kieffer (Z. anorg. Chem., 187, 97 (1930)) により炭素自身が斯かる場合還元性あることが確められた。

現今に至る迄銀鹽類に對する木炭の作用は精密に研究された例を見ないのである。Morawitz (Kolloid-Beih. 1, 301 (1909~1910)) は硫酸銀或は醋酸銀溶液を木炭に接觸せしめると溶液中の銀の量が急激に減少し後徐々に長時間にわたつて減少することを觀てゐる。尙又溶液中に酸の生成を觀察した。Bartell 及 Miller (J. Am. Chem. Soc., 45, 1106 (1923)) は硝酸銀、硫酸銀、醋酸銀に就て砂糖より造りたる木炭を作用せしめ、稀薄溶液に於ては中性であるが濃厚溶液に於ては酸の生成を觀てゐる。Ruff, Ebert 及 Luft (Z. anorg. Chem., 170, 49 (1928)) は硝酸銀溶液或は之に硝酸を加へたるものを接觸せしめたる木炭の X 線スペクトルをとり金屬銀の特性である干渉線を得てゐる。

Waulét (Bull. Soc. chim. Belg., 42, 127 (1932)) は又砂糖炭に硝酸銀の一部が單に吸着されると云ふ

ことも觀察してゐる。

接觸時間の影響 吸着硝酸銀の量は震盪時間に餘り影響しないが、還元量は時間によつて非常に異なり、初濃度 0.0992M 及 0.4803M の場合には時間と共に急激に増大し 1gr の木炭に對して約 1260micro-equivalents (24hrs~1month) を示した。併し 0.955M の場合は前と反對に減少する。後者の場合は恐らく生成された遊離の酸と金屬銀との反應が起ることに起因するものであらう。還元は定限なく續行するものではなくして初濃度 0.099~0.48 M に於ては少くとも 1 箇月で完了する。Ruff, Ebert 及 Luft は還元は銀イオン及水素イオン濃度の比が一定値に達した時に完了すると考へてゐるが、著者の結果は斯かる見解を否定するものである。何となれば初濃度 0.0992M 及 0.48M の場合、銀イオンと水素イオン濃度の比がそれぞれ 0.33 及 2.15 であるにも拘らず全還元が略々同一であるからである。又溶液中に生成される酸の量は還元された銀の量よりも少ない。故に還元によりて生成された酸のあるものは吸着されずに残ることが解る。

硝酸銀の濃度の影響 還元が木炭の還元能ある原子の上に銀イオンが吸着することによりて起ると假定するならば還元速度は銀イオンの吸着に比例することになる。還元が徐々に行はれてゐることは例へば初濃度 0.48 M の場合強い還元能ある表面は銀イオンにより真先に飽和されると考へられるが還元は 24hrs. を経ても完了しない。之は木炭表面に還元能の異なる中心が存在する爲であらうと考へられる。硝酸銀の最終の濃度が 0.45M より少である場合は還元が銀の吸着よりも多く行はれる。低い濃度の場合には明かに木炭の還元能ある表面の一部分のみが銀イオンによりて覆はれる。併しこの時吸着は可逆的である爲イオンは連續的に立退き他の表面の部分に移動する。故に結果としてはどの表面の還元中心も銀イオンによりて占められ全體の還元は硝酸銀の濃度が大になつても同様であると考へられる。

酸性度の影響 酸を加へることにより還元量は減少する。Heymann (Z. anorg. Chem., 207, 251 (1932)) は木炭表面上に於て銀鹽の加水分解が起り、生成された水酸化銀が直ちに還元され、酸が遊離する。斯くして還元が起るものであると考へてゐるが、著者の實驗によれば吸着された酸の量が増加すると還元された銀の量が減少する。又之等の二つの量の

和は大體一定である。斯かることは酸は木炭の還元能ある表面を覆ひ銀イオンの吸着を妨げると考へられる。

木炭の處理の影響 木炭の ageing を空氣の存在に於て行ふと還元能力が減少して來る。酸の吸着は一般に減少し、一方硝酸銀の吸着は前者の減少量と同程度に増加する結果を得てゐる。還元能力の ageing による低下は表面原子が酸化を受けることによるものであらう。

次に新鮮なる木炭を 0.45M 及 0.47M の硝酸銀最終濃度に於て 24 時間放置して得た結果は木炭の種々なる處理にも拘らず共に吸着銀と吸着酸の量の和に對する還元銀の比は略々一定である。即ち

$$\frac{\text{還元銀}}{\text{吸着銀} + \text{吸着酸}} = \text{恒數}$$

斯かることは木炭を種々異りたる處理を行ふも還元の進行には影響を及ぼさないことを意味する。併し、還元量に於ける變化は木炭の比吸着表面の變化に因るものであると考へられる。(川北)

10. 固體表面上に單分子層を逐次に沈着

せしめて得らるゝ薄膜

K. B. Blodgett, J. Am. Chem. Soc.,

57, 1007~22 (1935).

單一分子層の浮べる水面を横切つて固體面を上下する事により逐次その分子層を水面より固體面に移行附着せしめ得る。而も 200 層以上にも重ねる事が可能である。固體面として硝子及び Cr, Ni, 真鍮, 鋼, 銅鐵, Ag, Pt. 等の金屬研磨面を用ひ、パルミチン, ステアリン及アラキデン酸等の長鎖脂肪酸又はそれらの Ca, Mg, Sr, Ba, Pb, Zn 等二價金屬鹽の薄膜が作られる。固體面を上下する速度は 2.5cm の長さの面にて 1 分間に 10~50 回がよい。水の pH 及び溫度の相違により層の出來方に二つの型がある。(a) 最初の上昇にて分子の親水基即ち head を固體面につけ、次の下降には head を外方にし、次の上昇には再び硝子の方に向き、これを繰返して附着す。従つて出來た薄膜の構造は、普通脂肪酸の結晶に見られる如く各層の分子は交互にその方向を異にしてゐる。(本誌第 9 卷(紹)51 参照)これを Y-film と名づけ、pH 7.0 以下の時生ずる。(1) 上昇の際には分子層は滑つて附着せず下降の際のみ附着し、従つて總ての層の分子は同一方向に列んでゐる。これは

X-film と云ひ、pH 8.5 以上の時生ずる。

さて、出來た薄膜は鮮明なる干涉色を現はす。今階段的に例へば 21 層, 41 層, 61 層……と附着せしめ單色光を直角に當てると明暗の干涉縞が見える。それより光の最小強度を示す膜の厚さを次式によりて計算し單一層の厚さ即ち分子の長さが解る。 $t = (2n+1) \frac{\lambda}{4} \cdot \frac{1}{\mu}$, $n=0, 1, 2, \dots$ 。こゝに λ は光の波長, μ は薄膜の屈折率にして偏光角の測定より別に知り得るものである。更に、長鎖状分子の長さを縦軸に、その炭素原子の数を横軸にして引いた直線の傾斜より炭素原子一個の巾を求めるに 1.45 Å となり、從來のいづれの値より 2~3% 大である。これは本方法によつて附着したる分子は押延ばされてゐる爲である。

尙熱による層の變化を検するに、例へば Ca-stearate に就ては 100° にて 50 分間保つと約 20% 厚さを減少し透明ではあるが表面にて光の散亂する様になる。更に膜の融點近く 150°C にすると色は褪せて不透明となる。押延ばされてゐる分子が溫度上昇による molecular agitation により正常状態にもどる。その爲厚さが減少し、又横に膨脹する力により恰も氷結せる湖面の如く pressure ridge (壓力による山) を生じ光の散亂が起るのであらう。又厚さの減少は層間にある水の蒸發によるとも考へられる。(水渡)

11. 浮游連鎖の理論に就て

Wo. Ostwald, Z. physik. Chem. (A),

173, 393~400 (1935).

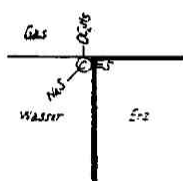
此の論文は著者が浮游連鎖に關し、Kolloid-Z. 誌上に數回に亘つて發表せる結果を纏めて簡単に述べたものである。

著者は彼の唱へるフローテーションの線状吸着説は決して Wark, Siedler 等の考へる如く在來の膜狀吸着説と對立の立場にあるのではなく、又熱力學の法則に反するものでもない、これを更に改良せるものであり、固相、液相、氣相三相の境界線を考へた場合に對する Langmuir, Harkins の吸着説を適用した結果であるとしてゐる。

又礦石は氣泡と境界膜でなく、境界線によつて接着して居る。著者によれば、この境界線(又は環)に浮游に必要な力が生ずるもので、他の面はこの機構に直接關係はない。この境界線の重大性の爲に、

線状吸着説と名づけられたのである。然るに Wark, Siedler の考は境界線及び、其處に存在する力が浮游に必要なのではなくて、表面及び、其處に存在する力が必要であるとして居る。

著者は三相境界線に於て、鑽石を氣泡に安定に接着せしめる爲には、次の三つの群を持つ捕集剤の分子が最も適當であるとしてゐる。即ち、①固相に對する親金屬性群 (metall-affine Gruppe) ②液相に對する親水性群 (hydrophile Gruppe) ③氣相に對する親氣性群 (Aerophile Gruppe) の三つである。かくの如く三つの群を持つ捕集剤分子を "tripl" 的構造を持つものと稱し、最もよく用ひられる捕集剤の一つであるゼンセートの吸着は圖の如く考へられる。かくる分子が境界線に沿つて、一列に排列して



ゐると考へるのである。

浮游の線吸着説は、今迄境界面にのみ應用されて來た Langmuir-Harkins の吸着説を境界線の場合に適用、擴張したに過ぎない。又膜吸着説と衝突するものでなく、鑽石が氣泡と明かに膜によつて接着する場合には、膜吸着説が適用される。唯鑽石が液とつながる境界膜を作らずに、三相が線状に境を接する時に、線吸着説が適用されるとしてゐる。

線状吸着説は一定の接觸角並びに三相境界線の存在といふ事實をよく説明し、最近の捕集剤の機能を分子構造上から説明する外、捕集剤が實際上極少量で足るといふ事實にも適合するとしてゐる。

尙ほ著者の説に反對する Wark の異議 [Z. physik. Chem. [A], 173, 265 (1935)] に對して、著者は Wark の誤解が甚だ多いとなし、一々それに解答を與へては居ない。Wark, Siedler の説と、著者の説との是非は、讀者の判斷に任せてゐる。(岡村)

12. 鐵合金上の保護膜

F. Fenwick, Ind. Eng. Chem., 27, 1095-109 (1935).

通常の金屬材料の腐蝕は外界と金屬との間に防護膜を挿入する事に依つてのみ防が事が出来るもので、この防護膜としては金屬自身で自然に出来る被膜或は他の金屬又はペイント、セメント等それ自身腐蝕に抵抗のあるものゝ被膜である。現在之等被膜の防蝕効力は一月或是一年間外界に實際曝露して試

みる外に確實な方法はない。故に其好な短期の試験方法の出現は望ましい事である。本研究はその一方法として提出するもので、之は被覆された金屬を一つの極として液中に浸漬し一方適當な標準電極を挿入して鹽化物溶液を滴下しつゝ之等の間の電位差を測定するもので、鹽化物が或濃度に達すると電位は急激に変化する。之は電極が浸漬されてゐる液の特有イオンの濃度の變化では無く、電極自身の表面の變化で、之は等しい試料を同様に處理する事に依つて繰返し得るもので被膜の生成法、合金の種類で異つて來る。即この方法は鹽素イオンの相對的の透過度に関するもので被膜の特性を示すやうに思はれる。

此處では 2cm の幅の板片、或は棒狀の試料を用ひ、之を通常 200cc の重クロム酸加里の不働化溶液 (passivating solution) に没し、一方 $\text{Ag}|\text{AgCl}, 0.1\text{M KCl}$ の標準半電池に接続し攪拌しながら鹽化物溶液を滴下してその電位差を測る。

鋼を重クロム酸加里中に没し之に鹽化加里溶液を滴下しながら電位を測定すると、最初は徐々に變化し或點に至ると急激にこの電極の電位が卑 (less noble) になる。此急變は最初の重クロム酸加里溶液の濃度が低い程鹽化加里の少量で起る。又低炭素鋼は高炭素鋼より少い量で起る、換言すれば前者は後者より鹽素イオンの透過度が大きい。高炭素鋼は 800°C より焼入れたものより、徐冷したものは鹽化加里の少い量で破壊される。然し一方 Cooper-bearing Steel では電位はあまり規則的に變化せず、又不銹鋼 18-8 ではこの急變を示したりしなかつたりする。之はその被膜が自己恢復をする爲である。鹽化加里の代りに鹽酸、過鹽素酸を用ひたがその作用はほぼ同様である。

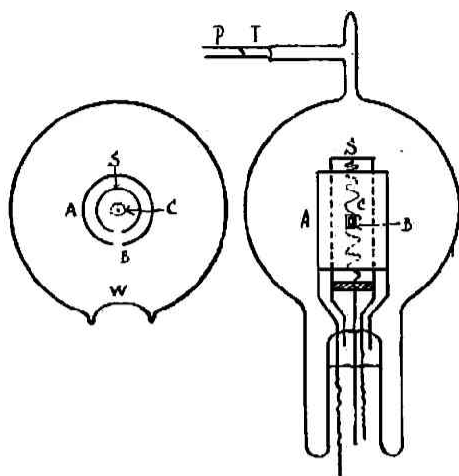
重クロム酸加里の極めて稀い溶液に浸漬した時は濃い溶液に没した場合には見られなかつた金屬の電極的性質に明な差異が表はれる。例へば 12% Cr-Steel を 800°C から焼入れして、その一つを 540°C に 1 時間加熱して Carbide を析出させると (この處理は此合金の大氣の腐蝕に對する抵抗を明かに減少せしめるものである) この兩者は濃い重クロム酸に没した時鹽酸に依る破壊點は同じであるが、稀い溶液になるに従つて後者は少量の鹽酸によつて破壊される。同様の破壊點の差異が大氣に露出した蒸留水に試料を没し鹽化加里で滴下した時にも現れる。一

般に通常の炭素鋼を最初極めて稀い重クロム酸溶液或は水に浸漬し鹽酸で滴下した時被膜が破壊されるまでに要する鹽酸の量と、之等の大氣中の腐蝕に對する抵抗性との間には一般に平行性がある事を示してゐる。(一柳)

13. 強き連続紫外スペクトル光源としての瓦斯放電管

R. H. Munch, J. Am. Chem. Soc.,
57, 1863~65 (1935).

3500Å以下の連続スペクトルの光源としては次の三つが知られて居る。(I) Lyman continuum (300Å迄), (II) 水素 continuum (3657—1216Å), (III) ヘリウム Continuum (1125—500Å). この中 (II) が最も便利で、普通之を長い毛細管中で1500Vで勵起して用ひて居るが、これは電力18KWも要し、且つ石英製で尚水冷迄しなければならぬから相當高價にもつし、能率も悪い。之に對して、熱電子で水素を勵起する方法 (Duffendack-Manley) は低壓で而も水冷を要しない點で便利である。これは W 線條を熱陰極とし陽極板との間に水素中で弧光を發生させ、石英硝子窓から光をとらうとするのである。併しこの方法は、その強度が極めて小さいのが缺點である。そこで著者はこの低壓法で強度の大なるものを得んとし圖の如き裝置を考察した。即ち、CはNi性の鋼で、之にBa-Srの酸化物被膜を施し、



之を陰極とする。Sはこの陰極を遮蔽するNi圓筒で陰極に連絡し小さな窓がついて居る。AもNi圓筒で陰極となる。之にも窓Bがあつて、Sの窓と重なる様になつて居る。即ち酸化物陰極と陽極との間に生ずる弧光がこの窓から外に出るわけである。Wは放電管壁の、光を通す窓で、これは石英を用ひず、バイレックス製の管壁を内面に吸込んで薄くした丈である。

この弧光電流は1.5Amp.で、(窓の面積は2mm²) 75 Amp/cm²の割合となり、Duffendack等の場合の900倍の強さを得た事になる。勿論管内にはHe, Ar, Hg, 或はそれらの混合物を入れる事に依て夫々特殊なスペクトル部分を得る事が出来る。(後藤)